

(Summary)

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which is the manufacturing method of the active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which makes a lithium and transition metals a subject, grinds a lithium compound and a transition-metals compound in a liquid medium, subsequently carries out the spray drying of the obtained solid-liquid mixture, and is characterized by calcinating further the powder solid-state obtained by xeransis under presence of oxygen.

[Claim 2] The manufacturing method according to claim 1 whose transition-metals compounds lithium compounds are a lithium hydroxide and/or a lithium nitrate, and are cobalt carbonate and/or nickel carbonate.

[Claim 3] The manufacturing method according to claim 1 or 2 whose liquid medium is an aquosity medium.

[Claim 4] The manufacturing method according to claim 1 to 3 which is the dryer with which the spray drier was equipped with the rotating-disc type-atomizer.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特開平10-106562

(43)公開日 平成10年(1998)4月24日

(51)Int.Cl.⁶H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40

F I

4/58
4/02
4/04
10/40C
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L. (全4頁)

(21)出願番号

特願平8-256032

(22)出願日

平成8年(1996)9月27日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 山口 敦

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98
号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 伊藤 正剛

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98
号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 中根 堅次

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株
式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用活物質の製造法

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池等の非水電解液二次電池の正極材料として有用な活物質を、再現性良く、工業的有利に得ること。

【解決手段】 リチウム化合物と遷移金属化合物とを液体媒体中で粉碎し、次いで、得られた固液混合物を噴霧乾燥し、さらに、乾燥により得られる粉末固体を酸素の存在下に焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムと遷移金属を主体とする非水電解液二次電池用活物質の製造法であって、リチウム化合物と遷移金属化合物とを液体媒体中で粉碎し、次いで、得られた固液混合物を噴霧乾燥し、さらに、乾燥により得られる粉末固体を酸素の存在下に焼成することを特徴とする非水電解液二次電池用活物質の製造法。

【請求項2】リチウム化合物が水酸化リチウム及び／又は硝酸リチウムであり、遷移金属化合物が炭酸コバルト及び／又は炭酸ニッケルである請求項1に記載の製造法。

【請求項3】液体媒体が、水性媒体である請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】噴霧乾燥機が、回転円盤型のアトマイザーを備えた乾燥機である請求項1～3のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液電池用活物質の製造法に関し、特にリチウム二次電池の正極材料に用いる活物質の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器又はパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池、特に、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が注目されている。

【0003】従来、リチウム二次電池の正極材料には、マンガン、ニッケル又はコバルト等の遷移金属とリチウムを主体とする複合金属酸化物が活物質として用いられており、この活物質は、遷移金属の化合物とリチウム化合物等の混合物を乾式粉碎し、得られた粉末を酸素の存在下で焼成することにより製造されていた。（例えば、特開平6-231767号公報を参照）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術により得られる活物質を用いてリチウム二次電池を作製しても、所望の性能を有する電池を再現性良く得られないという問題がある。又、本発明者らの知見によれば、リチウム化合物及び遷移金属化合物の混合物を湿式法で粉碎したとしても、焼成前に、湿式粉碎後の混合物を例えば、熱伝導型乾燥機や流動層乾燥機を用いて乾燥すると、均一な乾燥混合物が得られず、前記の場合と同様に、所望の性能を有するリチウム二次電池が再現性良く得られないという問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点等を解決すべく鋭意研究した結果、リチウム化合物及び遷移金属化合物の混合物の粉碎を湿式法で行い、得ら

れた固液混合物を特定の乾燥方法により乾燥した後で焼成すると、得られた活物質の粉碎品を用いて作製されたリチウム二次電池が再現性良く所望の性能を有すること、及び、活物質が工業的有利に得られることを見出しており、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、リチウムと遷移金属を主体とする非水電解液二次電池用活物質の製造法であって、リチウム化合物と遷移金属化合物とを液体媒体中で粉碎し、次いで、得られた固液混合物を噴霧乾燥し、さらに、乾燥により得られる粉末固体を酸素の存在下に焼成することを特徴とする非水電解液二次電池用活物質の製造法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】液体媒体としては、例えばエタノール、プロパノール、イソプロパノールやブタノール等の低級脂肪族アルコール、メチルイソブチルケトンやメチルエチルケトン等の脂肪族ケトン、酢酸ブチルや乳酸エチル等の脂肪族エステル、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素、水及びこれらの液体の混合物が挙げられる。これらの液体媒体の内、水、水と低級脂肪族アルコールの混合物、水と脂肪族ケトンの混合物、及び水と低級脂肪族アルコールと脂肪族ケトンの混合物等の水性媒体が好ましい。これらの水性媒体の内、水が特に好ましい。液体媒体の使用量は、遷移金属化合物に対して通常1～10重量倍、好ましくは1～5重量倍である。

【0008】遷移金属化合物としては、マンガン、コバルト及びニッケル等の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、水酸化物又は酸化物が挙げられる。特に、コバルト及びニッケルの炭酸塩が好ましい。ニッケルの炭酸塩としては、例えば、炭酸ニッケル $NiCO_3 \cdot wH_2O$ （式中、 $w \geq 0$ ）や、 $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 及び $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 等の塩基性炭酸ニッケルが挙げられる。

【0009】リチウム化合物としては、水酸化リチウム又は硝酸リチウム及びこれらの混合物等が好ましい。上記のリチウム化合物又は遷移金属化合物として硝酸塩のような危険物を用いるときは、液体媒体として水を用いることが好ましい。

【0010】遷移金属化合物及びリチウム化合物の使用量は、正極材料中の両者の原子比の近辺の割合で選択される。例えば、活物質が $LiCO_2$ や $LiNiO_2$ の場合は原子比が1：1近辺で選択される。また、必要に応じて、少量のアルミニウム、ガリウム、インジウム又はスズ等の金属の化合物を湿式粉碎時に添加してもよい。湿式粉碎時に添加する場合の金属の化合物としては、ガリウムの硝酸塩等が好ましい。

【0011】液体媒体中の粉碎は、例えば攪拌ミル、ポットミル、遠心ミル、ローラーミル及び遊星ボールミル等の湿式ミルを用いて行われる。粉碎は、固液混合物中に含まれる固体の平均粒径が通常3μm以下、好まし

くは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下になる迄行われる。

【0012】上記の湿式粉碎により得られた固液混合物は噴霧乾燥に供されるが、該乾燥に用いられる乾燥機としては、一般にスプレードライヤーと称されている市販の装置が挙げられる。これらのスプレードライヤーは、少なくともa) 固液混合物の噴霧、b) 噴霧された固液混合物と熱風との接触、c) 固液混合物中の液体の蒸発及びd) 乾燥品の分離捕集の4つの機能を有するものであればよい。a) の噴霧は、回転円盤型のアトマイザー（ロータリーアトマイザーやディスクアトマイザーとも呼ばれる）、又はノズルアトマイザーにより行われるが、スプレードライヤーとしては回転円盤型のアトマイザーを備えた乾燥機が特に好ましい。また、回転円盤型のアトマイザーを備えたスプレードライヤーで固液混合物を噴霧する場合には、遠心力が $20000\sim30000\text{G}$ （ジー）の範囲になるように、アトマイザーの円盤の回転数を調節することが更に好ましい。このような噴霧により、リチウム化合物と遷移金属化合物の混合物を、より均一な混合状態で乾燥することが可能になる。乾燥は常圧で行われ、供給する熱風の温度は通常 $150\sim300\text{ }^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $200\sim270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）の範囲であり、乾燥機出口の温度は通常 $85\sim200\text{ }^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $100\sim150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）の範囲である。

【0013】乾燥により得られた粉末固体は焼成に供されるが、焼成炉は連続式のものでも回分式のものでもよい。又、焼成炉の炉材又は焼成物と接触する部材としては、例えばアルミナ製、金製、白金製等が挙げられ、工業的にはアルミナ製特に純度98.5%以上の高純度アルミナ製が好ましく用いられる。焼成炉中には酸素が存在することが必須であるが、強制的に通気してもよい。焼成炉としては、例えばマッフル炉、トンネル炉及びローラーハースキルン等が挙げられる。焼成温度は通常約350 \sim 約1100 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、焼成時間は温度により異なるが、通常は数時間～数十時間である。焼成中、例えりリチウム化合物として硝酸リチウムを、遷移金属化合物として炭酸塩を各々用いたときは、NO_x及びCO₂が副生する。これらの副生ガスは焼成炉外へ排気される。

【0014】上述のようにして非水電解液二次電池用活物質が得られるが、本発明で得られる好ましい活物質としては、例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、Li_xCo_yT_zO₂（式中、Tはアルミニウム、ガリウム又はスズを表し、xは0.05以上1.1以下の数を表し、yは0.85以上1以下の数を表し、zは0.001以上0.2以下の数を表す。）、Li_xNi_yT_zO₂（式中、T、x、y及びzは各々前記と同じ意味を表す。）及びLi_aNi_bO₂（式中、aとbの和は1である。）等の複合金属酸化物が挙げられる。特に、LiNiO₂、Li_xNi_yT'_zO₂（T'はガリウム等を表す。）及びLiCo_aNi_bO₂が好ましい。

【0015】本発明により得られる非水電解液二次電池用活物質を、リチウム二次電池の正極板とするには、例えば特開平5-54886号公報記載の衝突式ジェット粉碎機又は気流吸い込み型粉碎機等のジェット粉碎機を用いて乾式粉碎後、粉末状活物質を導電材と混合し、次いで、バインダーの溶液と混練してペースト状とし、さらに該ペーストを集電体に塗布し、その後乾燥すればよい。このようにして得られる正極板、天然黒鉛からなる負極板、及び、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートにLiPF₆などの電解質を溶解させたもの等の非水電解液を用いて、例えば特開平5-54886号公報等に記載の公知の方法により、リチウム二次電池が作製される。

【0016】

【発明の効果】本発明の方法によれば、非水電解液二次電池用活物質が工業的有利に得られ、また、本発明方法により得られる活物質を用いて作製した非水電解液二次電池は、起電力、理論的エネルギー密度、サイクル性等の基本性能の再現性に優れている。

【0017】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は該実施例により何ら限定されるものではない。

【0018】実施例1

イオン交換水中に硝酸ガリウム、水酸化リチウム及び硝酸リチウムを加えて溶解し、水溶液を得た。次いで、得られた水溶液及び炭酸ニッケルを充分に混合後、流通管型ミル中で粉碎した。硝酸ガリウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム及び炭酸ニッケルの混合割合は、複合金属酸化物を構成する各金属の原子比で表すと、下記の組成になるように調整した。又、水酸化リチウム及び硝酸リチウムの割合は、ビーズミル中の混合物のpHが約11になるように調整した。

$$\text{Li : Ni : Ga = 1.05 : 0.98 : 0.02}$$

得られたスラリー〔固体である炭酸ニッケルの割合は約35重量%であり、平均粒径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。なお、平均粒径は、商品名D a r v a n 821 A (R. T. V a n d e r b i l t社製)の0.2%水溶液を分散媒として用い、レーザー散乱式粒度分布測定装置S A L D 1100(株式会社島津製作所製)により測定した粒度分布を体積基準で微粒側から積算した場合の50%粒子径(メディアン径)である〕を、ロータリーアトマイザー付きのスプレードライヤー(ニロ社製:モービルマイナー型、アトマイザーの遠心力は25000Gであった。)で乾燥し、金属化合物の混合粉体(平均粒径は約 $40\text{ }\mu\text{m}$)を得た。熱風の供給温度は約 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、乾燥機の出口温度は約 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。純度99.5%のアルミナ製炉心管を用いた焼成炉中で、得られた金属化合物の混合粉体を酸素雰囲気中約 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ で約15時間焼成した。

【0019】電池の作製例1

焼成後、得られた活物質 $\text{LiNi}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_2$ を特開平5-54886号公報記載の実施例1の方法に準じて粉碎した。この活物質とアセチレンブラック（導電材）の混合物に、ポリフッ化ビニリデンの1-メチル-2-ピロリドン溶液（バインダー）を、活物質：導電材：バインダー=91:6:3（重量比）の組成となるように加えて混練することによりペーストとし、集電体となる#200ステンレスメッシュに該ペーストを塗布し、150℃で8時間真空乾燥を行って電極を得た。

【0020】この電極に、電解液としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの1:1混合液に LiClO_4 を1モル/リットルとなるように溶解したもの又はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの30:35:35混合液に LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解したものの、セパレーターとしてポリプロピレン多孔質膜を、又負極として金属リチウムを組み合わせて平板型電池を作製した。

【0021】このようにして得た電池の負荷特性は優れた（大電流での放電の際の容量低下が小さい）ものであり、サイクル性も良好であった。そして、実施例1の操作を数回繰り返し、それぞれ得られた活物質を用いて、作製例1と同様にして作製した電池はいずれも優れた負

荷特性及び良好なサイクル性を示した。このように、本発明の製造法により得られる活物質はリチウム二次電池の正極材料として好適であることが判る。

【0022】比較例1

ロータリーアトマイザ付きのスプレードライヤー（ニロ社製：モービルマイナー型）の代わりにジャケット付きの熱伝導型乾燥機（神鋼パンテック社製のSVドライヤー）を用いる以外は、実施例1と同様にして金属化合物の混合粉体を得た。ジャケット内には熱媒として100～130℃のスチームを通した。得られた粉体の平均粒径は実施例1と同程度であったが、上記混合粉体を取り出した後のSVドライヤー内壁にはリチウム化合物がスケーリングしていた。

【0023】このように、熱伝導型乾燥機を用いると、水媒体に対して溶解度の大きいリチウム化合物が乾燥機内壁にスケーリングし、スケーリングしたリチウム化合物は乾燥機内壁に付着したまま遷移金属化合物と混合されないので、乾燥機内における遷移金属化合物及びリチウム化合物の全体的な混合割合はバラツキやすく、所望の性能を有する二次電池を再現性良く得ることができなくなる。又、このようなスケーリングは熱伝導の効率を悪化させるので、工業的規模での製造には非常に不都合である。

フロントページの続き

(72)発明者 西田 裕紀

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株
式会社内